

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018066

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-406441  
Filing date: 04 December 2003 (04.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

08. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月    4 日  
Date of Application:

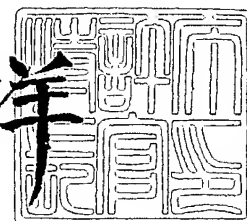
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 0 6 4 4 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 0 6 4 4 1 ]

出      願      人                      東京エレクトロン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 JPP030126  
【提出日】 平成15年12月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 19/12  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 佐々木 勝  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 井出 真司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター 東京エレクトロン株式会社内  
    【氏名】 尾▲崎▼ 成則  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000219967  
    【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100091409  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 英彦  
    【電話番号】 06-6120-5210  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096792  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 森下 八郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100091395  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉田 博由  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 184171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0309403

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

反応室内に置かれた半導体基板上の導電層表面を清浄化する方法であって、  
前記反応室内に水素を含むプラズマを発生させ、前記導電層表面をこのプラズマによって還元しながら清浄化することを特徴とする、半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 2】**

前記導電層表面上に存在する残渣有機物を前記プラズマによってアッシングする、請求項 1 に記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 3】**

前記導電層表面上に絶縁膜が形成され、前記絶縁膜には前記導電層の一部を露出するビアホールが形成されていて、前記ビアホール底部に露出する導電層表面を前記プラズマによって清浄化する、請求項 1 または 2 に記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 4】**

前記絶縁膜上にさらに上層絶縁膜が積層され、この上層絶縁膜には、前記ビアホールを露出する配線用溝が形成されていて、

前記上層絶縁膜の形成後に、露出した導電層表面を前記プラズマによって清浄化する、請求項 3 に記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 5】**

前記清浄化する工程は、低電子温度の高密度プラズマ処理によって行う、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 6】**

前記高密度プラズマ処理は、マイクロ波に基づいて前記反応容器内に均一な電界を分布させて高密度プラズマを発生させる、請求項 5 に記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

**【請求項 7】**

前記プラズマ処理は、水素とヘリウムとを含む混合ガスの雰囲気下で行われ、  
水素に対するヘリウムの比率が 0. 0 0 5 ～ 2 0 に選ばれる、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の半導体基板導電層表面の清浄化方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体基板導電層表面の清浄化方法

【技術分野】

【0001】

この発明は半導体基板導電層表面の清浄化方法に関し、例えば、ビアホールと配線部とを同時に形成する二重ダマシン構造のビアホール底部に露出している導電層表面を清浄化する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、半導体装置では配線を加工してから層間絶縁膜を堆積、平坦化する方法が用いられている。これに対して異なる概念として、ビアホールと配線用溝とを同時に形成する二重ダマシン (Dual Damascene) 構造がある。この構造では、ビアホールと配線用溝とを同じ材料に統一できるので接続孔界面抵抗の低減、エレクトロマイグレーション耐性向上が実現できるという特徴がある。特に、二重ダマシン構造では、常に平坦面に層間絶縁膜を堆積するため、これまで配線間にボイドを形成しないように、膜被覆性を改善してきた要求が不要になるなどの特徴がある。

【特許文献1】特開2002-26121号公報 (段落番号0031、図6)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

このような二重ダマシン構造の製造工程において、ビアホール底部に露出する導電層表面の洗浄化工程が含まれる。ビアホール底部の導電層表面には、ホトレジストなどの有機物のエッチング残渣が存在していることが多い。また、導電層表面には不可避免的に自然酸化膜が形成されてしまう。例えば、導電層が銅の場合、酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) が現れる。このような残渣有機物や酸化物の存在は、ビアホール部における電気抵抗を大きくしてしまう。

【0004】

特許文献1には、低密度誘電率膜の表面をプラズマ処理し緻密な表面改質層を形成することにより、ビアホール部の電気抵抗が増大するのを阻止することについて記載されている。

【0005】

また、特許文献1に記載されている以外の方法として、ビアホール底部に露出した導電層表面を清浄化する方法がある。この方法ではアルゴンイオンを打ち込むことにより残渣有機物を飛しているが、清浄化が不十分である。アルゴンイオンの打ち込みだけではアッシングをしていないので、残渣有機物を完全には除去できない。また、自然酸化物も除去することができない。さらに、アルゴンイオンを打ち込む際にビアホールの側壁絶縁膜にダメージを与えてしまい、誘電率 ( $k$  値) に悪影響を与えてしまうという問題があった。

【0006】

それゆえに、この発明の主たる目的は、残渣有機物や自然酸化物を十分に除去でき、ビアホールの側壁絶縁膜にダメージを与えることなく、 $k$  値に悪影響を与えることがない半導体基板導電層表面の清浄化方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この発明は、反応室内に置かれた半導体基板上の導電層表面を清浄化する方法であって、反応室内に水素を含むプラズマを発生させ、導電層表面をこのプラズマによって還元しながら清浄化することを特徴とする。

【0008】

このように反応容室内に水素を含むプラズマを発生させ、導電層表面をこのプラズマによって還元しながら清浄化することより、酸化膜を除去できるので、電気抵抗が高くなることなく、 $k$  値も大きくすることなく清浄化できる。

**【0009】**

好ましくは、導電層表面上に存在する残渣有機物をプラズマによってアッシングすることによって残渣有機物を除去する。

**【0010】**

好ましくは、導電層表面上に絶縁膜が形成され、絶縁膜には導電層の一部を露出するビアホールが形成されていて、ビアホール底部に露出する導電層表面をプラズマによって清浄化する。

**【0011】**

好ましくは、絶縁膜上にさらに上層絶縁膜が積層され、この上層絶縁膜には、ビアホールを露出する配線用溝が形成されていて、上層絶縁膜の形成後に、露出した導電層表面をプラズマによって洗浄化する。

**【0012】**

好ましくは、清浄化する工程は、低電子温度の高密度プラズマ処理によって行う。

**【0013】**

好ましくは、高密度プラズマ処理は、マイクロ波に基づいて反応容器内に均一な電界を分布させて高密度プラズマを発生させる。

**【0014】**

好ましくは、プラズマ処理は、水素とヘリウムとを含む混合ガスの雰囲気下で行われ、水素に対するヘリウムの比率が0.005～20に選ばれる。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0015】**

以下、この発明の実施の形態を図面に基づき説明する。

**【0016】**

図1は、この発明の二重ダマシン構造を清浄するために使用される高密度プラズマ処理装置の断面図であり、図2は図1に示したスロット板の一部破断斜視図である。

**【0017】**

高密度プラズマ処理装置10は、二重ダマシン構造の半導体ウエハWを保持する基板保持台12が設けられた処理容器11を含む。処理容器11内の気体（ガス）は、排気ポート11Aおよび11Bから図示しない排気ポンプを介して排気される。なお、基板保持台12は半導体ウエハWを加熱するヒータ機能を有している。

**【0018】**

処理容器11の装置上方（上側）には、基板保持台12上の半導体ウエハWに対応して開口部が設けられている。この開口部は、石英や酸化アルミニウムからなる誘電体板13により塞がれている。誘電体板13の上部（外側）には、図2に示すようなアンテナとして機能するスロット板14が配置されている。スロット板14は、例えば円板状の薄板銅板からなる円形導体板141を含み、円形導体板141には多数のスリット142が形成されている。これらのスリット142により処理容器11内の空間に対して均一な電界分布が形成される。

**【0019】**

スロット板14のさらに上部（外側）には、石英、アルミナ、窒化アルミニウムなどからなる誘電体板15が配置されている。この誘電体板15は、遅波板または波長短縮板と呼ばれることがあり、マイクロ波の伝播速度を低下させることにより波長を短くしてスロット板14から放射されるマイクロ波の伝播効率を向上させる。誘電体板15の上部（外側）には、冷却プレート16が配置されている。

**【0020】**

冷却プレート16の内部には、冷媒が流れる冷媒路16aが設けられている。また、処理容器11の上端中央には、マイクロ波を導入する同軸導波管18が設けられており、処理容器11の壁には、ガスを導入するためのガスノズル22が設けられている。同様に、処理容器11の壁外側には、容器全体を囲むように冷媒流路24が形成されている。

**【0021】**

図3は二重ダマシン構造を示す断面図である。図3において、Cu配線層である導電層1上にSiCOHなどの低誘電率(low k)膜からなる層間絶縁膜2, 3が形成されている。層間絶縁膜2には接続部となるビアホール4が形成され、ビアホール4の底部には導電層1の一部が露出している。層間絶縁膜3にはビアホール4を露出する配線用溝5が形成されている。ビアホール4および配線用溝5はエッチングにより形成されるが、その際に導電層1表面にはホトレジストなどの残渣有機物6が存在するとともに、銅酸化膜(CuO)7が形成されてしまう。

#### 【0022】

この発明では図1および図2に示した高密度プラズマ処理装置10の処理容器11内に二重ダマシン構造を有する基板を搬入し、処理容器11内に水素を含むガスを導入し、ガスが導入された処理容器11内で水素を含むプラズマを発生させて、反応容器内の圧力と、水素を含むプラズマの発生時間を制御して、層間絶縁膜2, 3の側壁の残渣有機物6をアッシングにより除去するとともに、ビアホール4の底部に露出した導電層1表面の銅酸化膜7を銅(Cu)に還元する。

#### 【0023】

高密度プラズマ処理装置10によりプラズマを発生させて残渣有機物6を除去するために、Ar/O<sub>2</sub>/Heガス、Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガス、Ar/He/H<sub>2</sub>ガスなどの処理ガスを使用することが考えられるが、より好ましくは、Ar/He/H<sub>2</sub>ガス雰囲気下で、高密度プラズマ処理装置10によって低電子温度で高密度プラズマ処理することにより残渣有機物6をアッシングすることにより、層間絶縁膜2, 3にダメージを与えたり、k値を大きくすることなく、残渣有機物6を飛ばすことができ、銅酸化膜7を銅に還元する。

#### 【0024】

図4は、処理容器11内に導入されるAr/O<sub>2</sub>/Heガスと、Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガスと、Ar/He/H<sub>2</sub>ガスのそれぞれの流量比を1000/200/200sccmに選り、処理容器11内の圧力500mTorr、マイクロ波の出力1.5kW、誘電体板13と基板Wとの間のギャップ105mm、処理容器11内の温度250℃の条件でホトレジストをアッシングした場合のアッシングレートを比較したものである。この図4から酸素を含むAr/O<sub>2</sub>/Heガスが最もアッシングレートが高くなっており、続いてAr/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガス、Ar/He/H<sub>2</sub>ガスの順になっている。

#### 【0025】

また、図5は各処理ガスによるk値および室温と200℃の温度でのk値との差Δkを示す図であり、左縦軸はk値を示し、右縦軸はΔkを示している。図5において、Arガスは室温におけるk値と200℃におけるk値との差Δkが0.15程度で小さい。Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガスは室温におけるk値と200℃におけるk値との差Δkが約0.35程度で大きく、Ar/He/H<sub>2</sub>ガスは室温におけるk値と200℃との差Δkが0.12程度で最も変化が小さくなっている。Arガスは差Δkが1.5程度で最も小さな値になっているが従来例で説明したように有機物残渣6を完全に除去し切れない。したがって、同じH<sub>2</sub>を含むガスであっても、Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガスに比べてAr/He/H<sub>2</sub>ガスのようにΔkが少ない方が、プラズマにさらしたときにk値を大きくすることがないので残渣有機物6のアッシングに適しているといえる。

#### 【0026】

さらに、図6は各処理ガスのSiCOHに対するエッチングレートを示す図である。図6において、Arガス、Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガス、Ar/He/H<sub>2</sub>ガスは、いずれもエッチングレートがほぼ200A/min以下で小さいのに対して、Ar/O<sub>2</sub>/Heガス、Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス、Ar/O<sub>2</sub>ガスのように酸素を含むガスはエッチングレートがほぼ1900(オングストローム)A/min付近で大きくなっている。この対比から、Ar/O<sub>2</sub>/Heガス、Ar/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ガス、Ar/O<sub>2</sub>ガスに比べて、ArガスやAr/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガスやAr/He/H<sub>2</sub>ガスの方がエッチングレートが小さく、そのうちAr/He/H<sub>2</sub>ガスが最もエッチングレートが小さく層間絶縁膜2, 3に対するダメージが小さいのがわかる。

## 【0027】

これらの比較から  $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{He}$  ガスは、図4で説明したようにアッシングレートが高く、残渣有機物6の除去には適するが、エッチングレートも高いので層間絶縁膜2, 3の側壁がエッチングされてしまい、側壁に対するダメージが大きくなってしまいうので処理ガスとして使用するには不適當である。

## 【0028】

これに対して、 $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスや  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  ガスは、図4に示すようにアッシングレートは小さいが、図6に示すようにエッチングレートも小さいので層間絶縁膜2, 3に対するダメージが小さく処理ガスとして適當と言える。このうち、 $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスと  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  ガスとを比較すると、図5に示すように  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  ガスに比べて  $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスの方が  $\Delta k$  が小さいので、 $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスを処理ガスとして用いるのがアッシングに最適と言える。

## 【0029】

図7は  $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスの  $\text{H}_2$  ガスに対する  $\text{He}$  ガスのフローレシオを示す図である。図7に示すように、 $\text{H}_2$  ガスに対する  $\text{He}$  ガスのフローレシオが0.0~0.5付近では  $k$  値がほぼ2.36であるのに対して、フローレシオが0.5付近から  $k$  値が低下し、0.7~1.75付近では  $k$  値がほぼ2.35以下の低い値を示しており、 $\text{H}_2$  に対して  $\text{He}$  をこの比率で選ぶのが  $k$  値を小さくする上で好ましいと言える。

## 【0030】

図8は  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  ガスの  $\text{H}_2$  に対する  $\text{N}_2$  のフローレシオを示している。図8に示すように、 $\text{H}_2$  ガスに対して  $\text{N}_2$  ガスのフローレシオが0.0~0.5付近では  $k$  値が2.37~2.55の値を示しているが、フローレシオが0.5~1.0のように大きくなるほど  $k$  値も2.55~2.6というように変化が大きくなっている。

## 【0031】

これらの比較から、 $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  ガスに比較して、 $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスの方がフローレシオの変化に対して  $k$  値の変化が小さいのが判る。これらの対比から  $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガス雰囲気下で、高密度プラズマ処理装置10により図3に示した二重ダマシ構造を有する基板を低電子温度で高密度プラズマ処理によって残渣有機物6をアッシングすることにより、最も効果的に層間絶縁膜2, 3にダメージを与えることなく、 $k$  値を大きくすることなく残渣有機物6を飛ばすことができる。

## 【0032】

図9は上記  $\text{He}/\text{H}_2$  ガスを用いたプラズマを銅酸化膜7に照射したときの酸素還元特性を示す図であり、縦軸は酸素量(原子%)を示している。

## 【0033】

図9に示すように銅酸化膜7では酸素が35原子%含まれているのに対して、 $\text{He}/\text{H}_2$  プラズマを  $\text{CuO}$  に5secさらすと5原子%まで酸素量が低下しており、さらに10sec, 20secさらすと酸素量が5原子%を維持しているが、さらに30sec~60sec~180secさらすと、ほぼ酸素が0原子%まで減少しており、銅酸化膜7が還元されて  $\text{Cu}$  になっていることがわかる。

## 【0034】

したがって、最も好ましくは実施形態として、 $\text{Ar}/\text{He}/\text{H}_2$  ガスのように水素を含むプラズマを発生させて低電子温度で高密度プラズマでアッシングすることにより、酸化絶縁膜2, 3の壁面の残渣有機物6を除去し導電層1表面の銅酸化膜7を  $\text{Cu}$  に還元するのが最適であることがわかる。

## 【0035】

なお、この発明はフォトリジストなどの残渣有機物6を清浄して除去するのみならず、タンゲステン、銅などの配線部に露出している導電層表面を清浄する場合にも適用できる。

## 【0036】

図面を参照してこの発明の一実施形態を説明したが、本発明は、図示した実施形態に限



定されるものではない。本発明と同一の範囲内において、または均等の範囲内において、図示した実施形態に対して種々の変更を加えることが可能である。

【産業上の利用可能性】

【0037】

半導体装置を処理容器 11 内に搬入し、処理容器 11 内に水素を含むプラズマを発生させて、ビアホール 4 底部の導電層 1 上を清浄化し、アッシングにより残渣有機物 6 を除去し、導電層 1 表面上の酸化膜 7 を Cu に還元するプラズマ基板処理装置に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図 1】この発明の絶縁膜を形成するために使用されるプラズマ基板処理装置の断面図である。

【図 2】図 1 に示したスロット板の一部破断斜視図である。

【図 3】二重ダマシ構造を示す断面図である。

【図 4】各処理ガスのアッシングレートを示す図である。

【図 5】各処理ガスによる k 値および  $\Delta k$  を示す図である。

【図 6】各処理ガスのエッチングレートを示す図である。

【図 7】He/H<sub>2</sub> ガスのフローレシオを示す図である。

【図 8】N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ガスのフローレシオを示す図である。

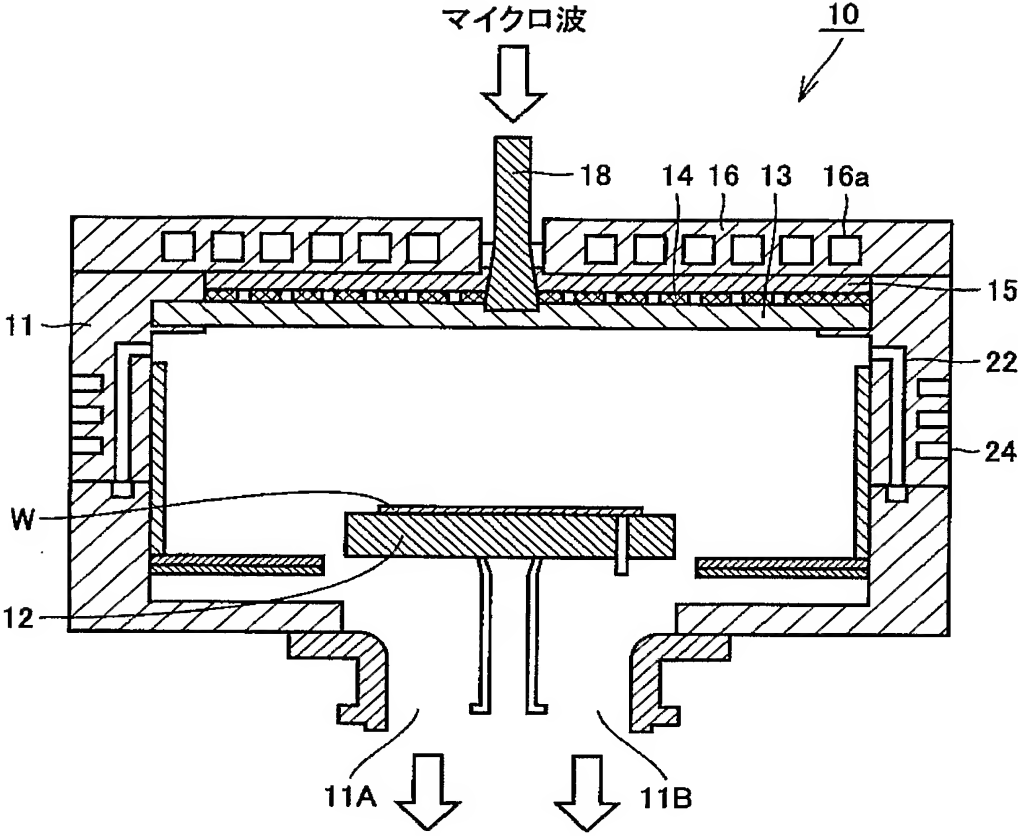
【図 9】He/H<sub>2</sub> ガスを用いたプラズマを CuO に照射したときの酸素還元特性を示す図である。

【符号の説明】

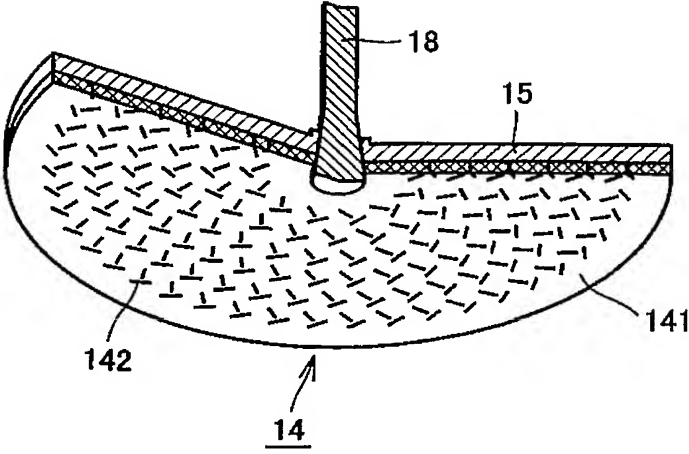
【0039】

1 導電層、2, 3 層間絶縁膜、4 ビアホール、5 配線用溝、6 残渣有機物、7 銅酸化膜、10 高密度プラズマ処理装置、11 処理容器、11A, 11B 排気ポート、12 基板保持台、13, 15 誘電体板、14 スロット板、16 冷却プレート、16a 冷媒路、18 同軸導波管、22 ガスノズル、24 冷媒流路、141 円形導体板、142 スロット、W 半導体ウェハ。

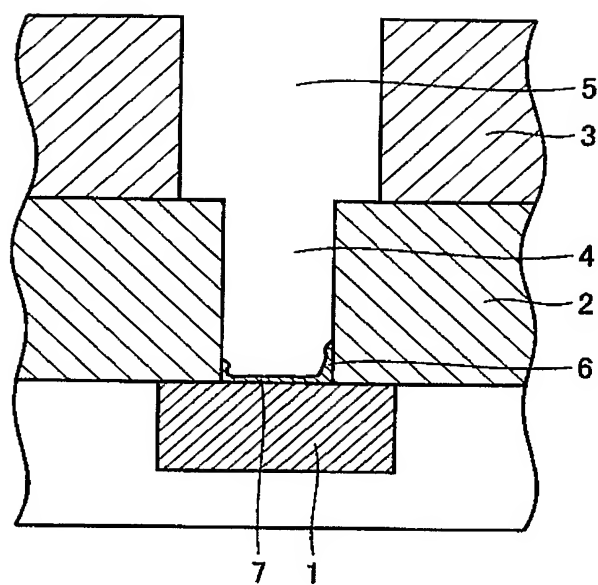
【書類名】 図面  
【図 1】



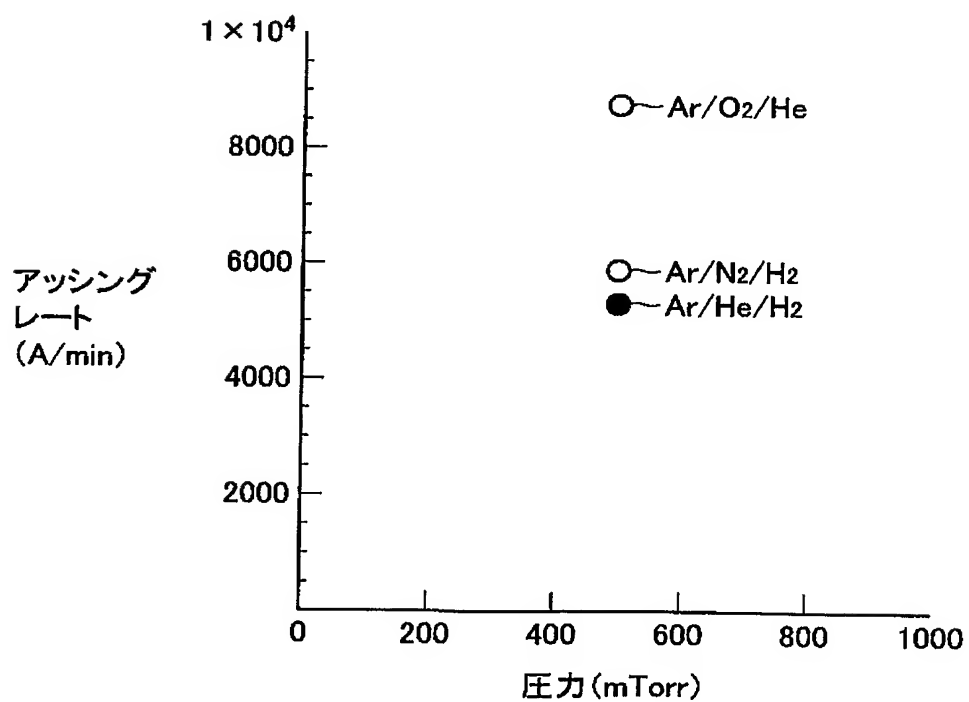
【図 2】



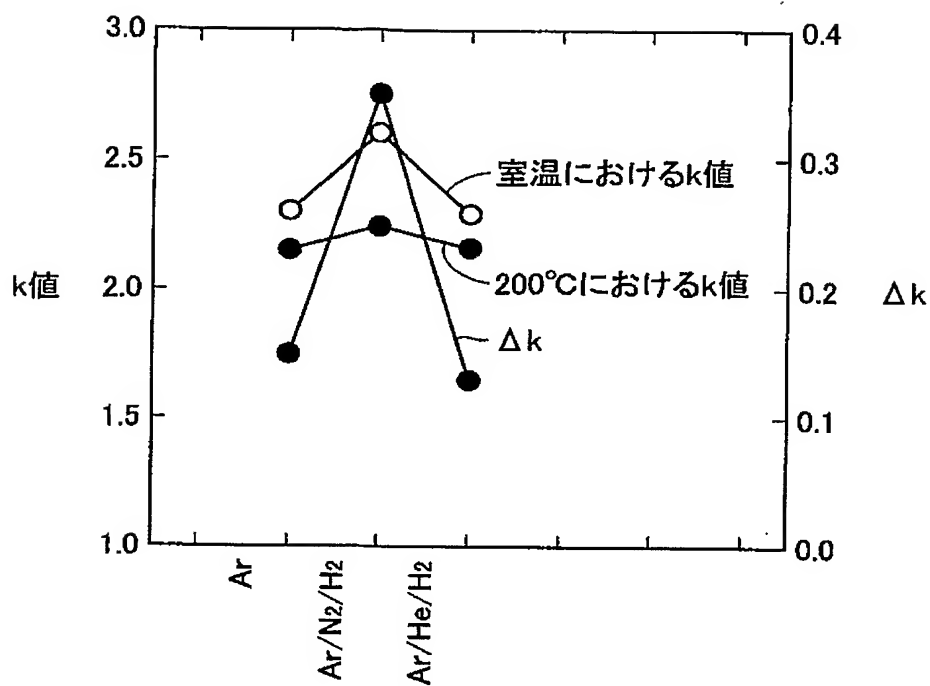
【図 3】



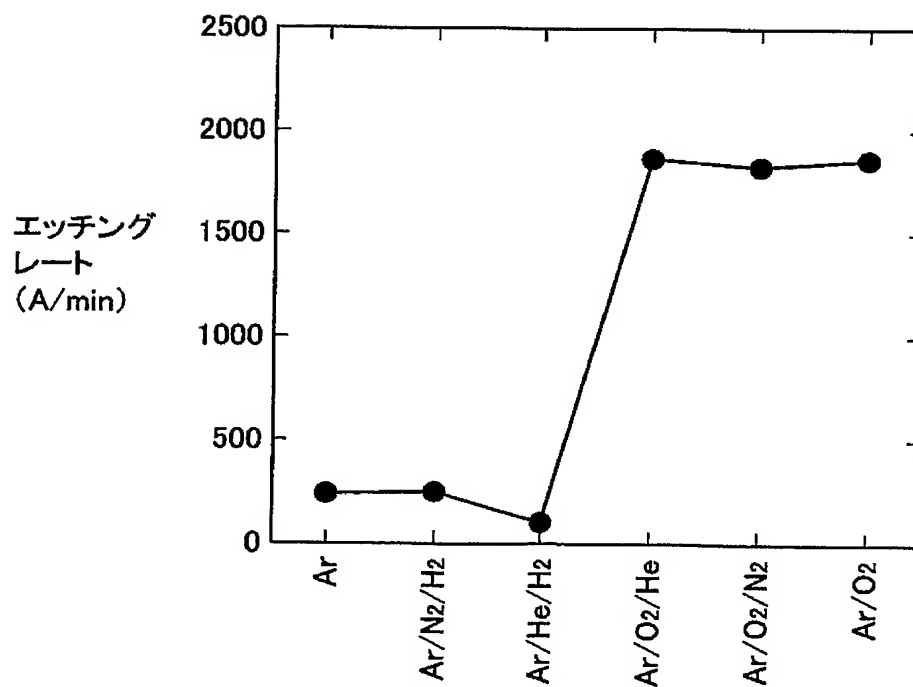
【図 4】



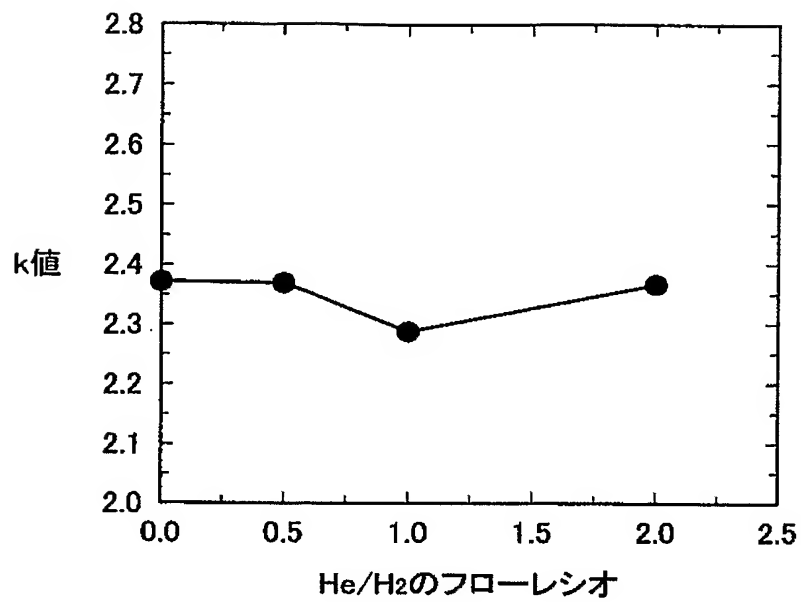
【図 5】



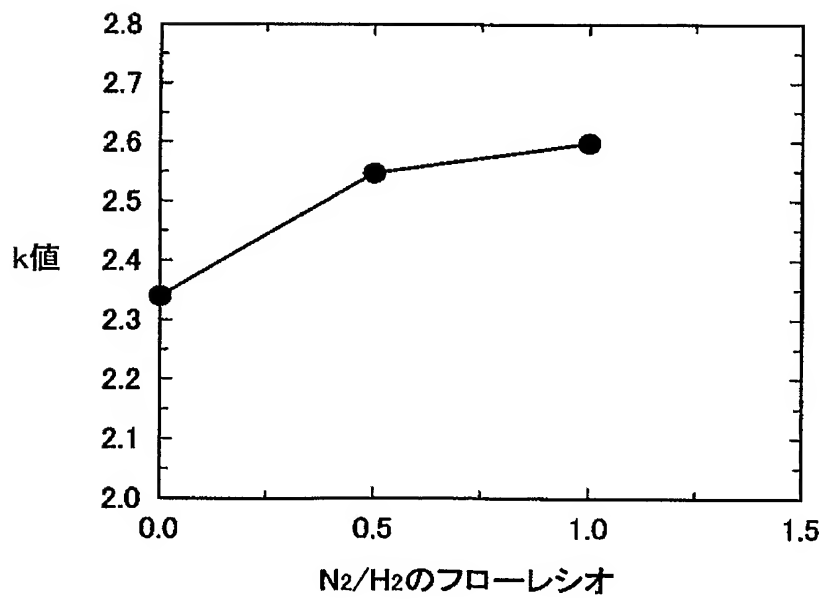
【図 6】



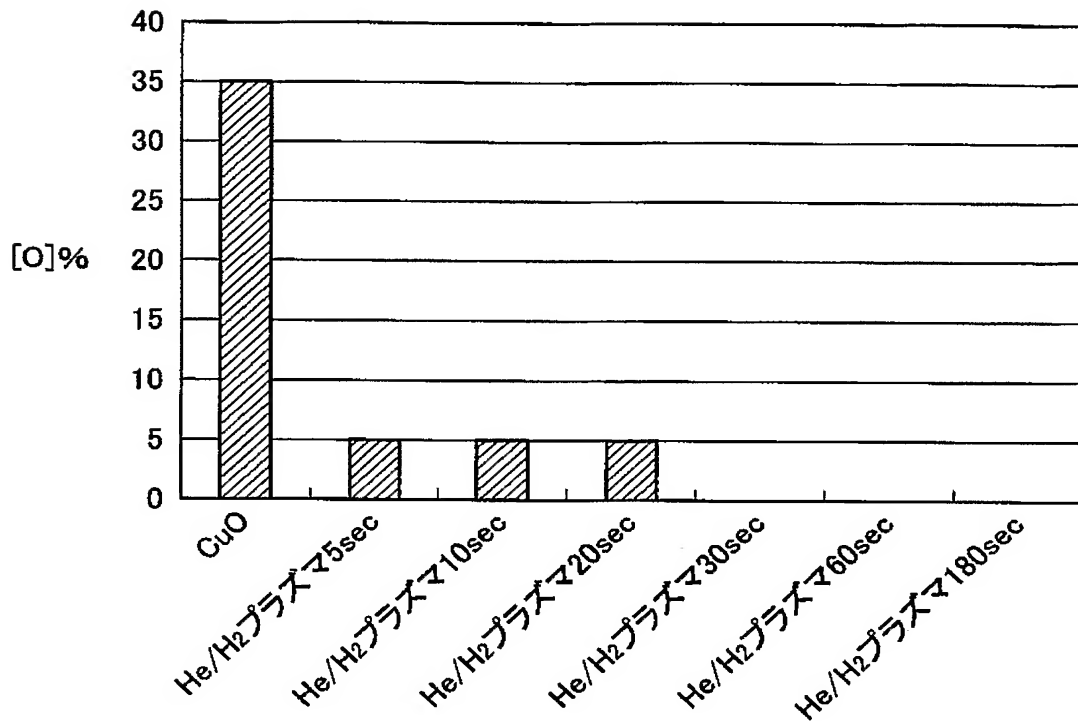
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 残渣有機物や自然酸化物を十分に除去でき、ビアホールの側壁絶縁膜にダメージを与えることなく、k 値に悪影響を与えることがない半導体基板導電層表面の清浄化方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板の導電層 1 表面上に絶縁膜 2, 3 が形成され、絶縁膜 3 には導電層 1 の一部を露出するビアホール 4 が形成された半導体装置を反応容器内に搬入し、反応容器内に水素を含むプラズマを発生させて、ビアホール 4 底部の導電層 1 上を清浄化し、アッシングにより残渣有機物 6 を除去し、導電層 1 表面上の酸化膜 7 を Cu に還元する。

【選択図】 図 3

特願 2 0 0 3 - 4 0 6 4 4 1

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 1 9 9 6 7 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂五丁目3番6号

氏 名

東京エレクトロン株式会社